

C09K 1/12 16 18  
Zn ucd 20

Nur zum Ausproben  
benannt

12.11.1961

DEUTSCHE  
DEMOKRATISCHE  
REPUBLIK

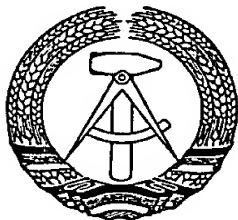
C 09 K 11 / 56

21 160  
Kl. 22f 5  
15

# PATENTSCHRIFT 21160

WP 22f / 52 928

NOT  
AVAILABLE



Patentart: Deutsches Wirtschaftspatent

Anmeldetag: 24. Januar 1958

Tag der Ausgabe der Patentschrift: 11. April 1961

Erfinder

zugleich Herbert Carl, Radebeul

Inhaber:

AMT FÜR ERFINDUNGS-  
UND PATENTWESEN

Vorlage	Ablage	31527N
Hauptkammer		
Eing.: 14. JULI 2000		
PA. Dr. Peter Fiebling		
Beard.	Vorgelegt.	

## Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid für Leuchtstoffe

1

Die Erfindung betrifft die Ausfällung von Zinksulfid für Leuchtstoffe aus schwefelsaurer Lösung mittels Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Es ist bekannt, Zinksulfid für Luminiscenzzwecke durch Schwefelwasserstoff aus ammoncitrat- und zitronensäurehaltiger Zinklösung bei einer Temperatur von 65 bis 90 °C zu fällen.

Als großtechnische Verfahren ist ferner das Einleiten eines Gemisches von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in eine 50 bis 90 °C heiße Lösung eines Zinkammoniumsalses oder in eine mit Ammoniak gesättigte Lösung eines Zinksalzes gleicher Temperatur bekannt.

Diese Methoden liefern bei guter Ausbeute ein Produkt, dessen voluminöse, flockige Beschaffenheit oft zum Einschluß von Lösungen führt, schwer filtrierbar ist, das Auswaschen auf Fritten sehr verzögert und beim Trocknen zu Zusammenbackungen in kieselsteingroße sehr harte Körper führt, welche die Weiterverarbeitung sehr erschweren.

Es ist außerdem bekannt, kleinere Mengen von Zinksulfid aus rein schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei normaler Temperatur und ohne Überdruck im Reaktionsgefäß zu fällen. Dieses Verfahren führt zur Ausbildung von fast körnigem, sehr reinem, in Lösung gut absetzendem und damit gut wasch- und pulverisierbarem Zinksulfid, arbeitet aber nur mit einer Ausbeute von 38 bis 43 %, da während der Fällung freie Schwefelsäure entsteht, die bei einer Konzentration von etwa 4 % die weitere Bildung von Zinksulfid verhindert.

2

Die Qualität des Leuchtstoffes selbst ist stark von den gewählten Fällungsbedingungen abhängig. Dabei hat es sich gezeigt, daß alle Fällmethoden, die bisher zu einer weitestgehenden quantitativen Gewinnung des Zinksulfids führten, den heute auf dem Weltmarkt gestellten Qualitätsanforderungen seit langem überhaupt nicht mehr genügen. Es hat sich weiter gezeigt, daß Zinksulfid mit sehr guten Leuchtstoffeigenschaften nur aus rein schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei normaler Temperatur und ohne Überdruck gefällt werden kann. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Vorteil bei der Fällung in abgestumpften Säuren mit dem der Fällung in reiner Säure zu vereinigen.

Erfindungsgemäß werden beide Vorteile dadurch zusammengefaßt, daß die Fällung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung bei normaler Temperatur ohne Überdruck im Reaktionsgefäß im rein schwefelsauren Gebiet beginnt und unter periodischer Unterbrechung der Schwefelwasserstoffeinleitung durch Einleiten von Ammoniak so lange fortgesetzt wird, bis aus der zwischen den pH-Werten 2,8 und 1,2 schwankenden Lösung etwa 90 % des als Sulfat vorliegenden Zinks als Sulfid ausgefallen sind. Ein Zeitverlust tritt dabei nicht auf.

Verwendet man aber an Stelle des Ammoniaks die technisch äquivalente Natronlauge, so kommt man zu einem Zinksulfid mit wesentlich schlechteren Eigenschaften bei ungefähr gleicher Ausbeuteverbesserung.

2764

## A Method for the Preparation of Zinc Sulfide for Fluorescent Substances

The invention refers to the precipitation of zinc sulfide for fluorescent substances of a solution of or combined with sulfuric acid by means of adding hydrogen sulfide. It is known to precipitate zinc sulfide for luminescence purposes by hydrogen sulfide from a zinc solution containing ammonia citrate and citric acid at a temperature of 60 to 90 degrees Celsius.

Furthermore, as an extensive technical method it is known to add a mixture of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a hot solution of 50 to 90 degrees Celsius of a zinc ammonia salt or in a solution of zinc salt saturated with ammonia having the same temperature.

With good exploitation these methods provide a product, the voluminous, flocculent quality of which often results in the inclusion of solutions, is difficult to filter, delays the washing out on frits very much and, when dried, results in an agglomeration of flint-shaped, very hard bodies which aggravate further processing of said product very much.

Furthermore, it is known to precipitate smaller quantities of zinc sulfide of a mere solution of or combined with sulfuric acid by hydrogen sulfide at normal temperature and without excess pressure existing in the reaction vessel. This method results in the development of nearly granular, very pure zinc sulfide which settles well in solutions and therefore it is well washable and pulverizable, however, this method results in an exploitation of 38 through 43 per cent only, because free sulfuric acid arises during precipitation, which sulfuric acid with a concentration of nearly 4 per cent prevents the further development of zinc sulfide.

The quality of the fluorescent substance itself is strongly depending on the precipitation conditions selected. It has shown that all precipitation methods which resulted in a far-reaching quantitative extraction of the zinc sulfide are by no means and no longer sufficient to comply with the quality requirements requested for by the world market since long. Moreover, it has turned out that zinc sulfide having very good fluorescent substance properties may be precipitated from a pure solution of or combined with sulfuric acid with hydrogen sulfide at normal temperature and without excess pressure.

It is the problem of the present invention to combine the advantage of precipitation in saturated acid with the advantage of precipitation in pure acid.

In accordance with the invention both advantages are combined with each other as such that precipitation is started by adding hydrogen sulfide into the solution at normal temperature without excess pressure in the reaction vessel in the pure area of or combined with sulfuric acid and, under periodical interruption of hydrogen sulfide introduction, is continued by introducing ammonia as long as nearly 90 per cent of the zinc being present as sulfate are precipitated as sulfide out of the solution varying between PH values 2.8 and 1.2. This does not result in a loss of time.

However, if soda lye being equivalent from the technical point of view is used instead of ammonia this will result in a zinc sulfide having considerable poorer properties at nearly the same improvement of exploitation.

---